

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-307879

(43)Date of publication of application : 02.11.2001

---

(51)Int.Cl. H05B 33/14 C09K 11/06

---

(21)Application number : 2000-115391 (71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 17.04.2000 (72)Inventor : KOHAMA TORU  
MAKIYAMA AKIRA  
TOMINAGA TAKESHI

---

## (54) LIGHT EMITTING ELEMENT

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light emitting element which has a high luminous efficiency and which is superior in chromatic purity with a high luminance.

SOLUTION: A luminescent material exists between a positive electrode and a negative electrode, and an element emits light in which the peak wave length is not less than 400 nm and not more than 550 nm by the electric energy, and the element contains at least a fluorescent compound and spiro derivatives, whose fluorescent peak wave length is not less than 400 nm and not more than 550 nm.

---

Partial Translation of Reference E

Jpn. Pat. Appln. KOKAI Publication No. 2001-307879

Filing No.: 2000-115391

Filing Date: April 17, 2000

Applicant: Toray Industries, Inc.

Priority: Not Claimed

KOKAI Date: November 2, 2001

Request for Examination: Not filed

Int.Cl<sup>7</sup>: H05B 33/14

C09K 11/06

---

CLAIMS

1. A light-emitting element emitting light having a peak wavelength of 400 nm or more and 550 nm or less by application of electric energy, comprising an anode, a cathode, and a light-emitting substance held between them, wherein the element contains at least a fluorescence compound having a fluorescent peak wavelength of 400 nm or more and 550 nm or less and a spiro derivative.

2. The light-emitting element according to claim 1, wherein the spiro derivative is a 9,9'-spirobifluorene derivative.

3. The light-emitting element according to claim 1, wherein the spiro derivative is a spirosilole derivative.

4. The light-emitting element according to claim 1, wherein the fluorescence compound is a perylene or coronene derivative.

5. The light-emitting element according to claim 1, wherein the fluorescence compound is a furan derivative.

6. The light-emitting element according to claim 1, wherein the fluorescence compound is a coumarin derivative.

7. The light-emitting element according to claim 1, wherein the fluorescence compound is a dopant material.

8. The light-emitting element according to claim 1, for use in a display operated in the matrix and/or segment mode.

[0029]

Example 1

A glass substrate having an ITO transparent conductive film deposited to a thickness of 150 nm (manufactured by Asahi Glass Co., Ltd., 15 Ω/□, electron beam-deposited product) was cut into pieces of 30×40 mm in size and the substrates were etched. The substrate obtained was ultrasonicated in acetone and "Semicoclean 56" (manufactured by Furuuchi Chemical Corporation)) respectively for 15 minutes and the washed with ultrapure water. The substrate was then ultrasonicated in isopropyl alcohol additionally for 15 minutes, immersed in hot methanol for 15 minutes, and dried. The substrate was treated with UV-ozone for one hour immediately before preparation of element and then placed in a vacuum evaporator, which was then evacuated to a vacuum at  $5 \times 10^{-5}$  Pa or less. A hole-transporting material 4,4'-bis(N-(m-tolyl)-N-phenylamino) biphenyl was deposited to a thickness of 100 nm by resistance-heating method. Then, a host material 2,2',7,7'-tetrakis(2,2'-diphenylvinyl)spiro-9,9'-bifluorene and a dopant material di(2-methylphenyl)isobenzofuran (fluorescent peak wavelength: 468 nm) were codeposited to a thickness of 50 nm at a dopant concentration of 3 wt %. A layer of an electron-transporting material 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline was then formed to a thickness of 50 nm. Lithium was then doped on the organic layer to a thickness of 0.5 nm, and then aluminum was deosited, to a thickness of 200 nm as a cathode, to give a 5×5 mm square element. The layer thickness is a value obtained by a quartz-oscillating thickness monitor. The light-emitting element gave an EL spectrum similar to the fluorescence spectrum of the dopant material and emitted a high-brightness blue light superior in color purity. The light-emitting element showed high-brightness blue emission superior in color purity, when operated in a vacuum cell by a 1-mA pulse drive (duty ratio: 1/60, pulse current: 60 mA).

[0030]

## Comparative Example 1

A light-emitting element was prepared in a similar manner to Example 1, except that no dopant material was used. The light-emitting element gave only bluish white luminescence lower in color purity.

[0031]

## Example 2

A light-emitting element was prepared in a similar manner to Example 1, except that perylene (fluorescent peak wavelengths: 451 and 470 nm) was used as the dopant material. The light-emitting element gave an EL spectrum similar to the fluorescence spectrum of the dopant material and emitted high-brightness blue light superior in color purity.

[0032]

## Example 3

A light-emitting element was prepared in a similar manner to Example 1, except that 2,2',4,4',7,7'-hexakis (4-biphenyl)spiro-9,9'-bifluorene was used as the host material and coronene (fluorescent peak wavelengths: 434, 447, 454, and 475 nm) was used as the dopant material. The light-emitting element had an EL spectrum similar to the fluorescence spectrum of the dopant material and emitted high-brightness blue light superior in color purity.

[0033]

## Example 4

A light-emitting element was prepared in a similar manner to Example 1, except that 2,2',4,4'-tetraphenylspiro-9,9'-bifluorene was used as the host material and coumarin 311 (4-methyl-7-dimethylaminocoumarin, fluorescent peak wavelength: 453 nm) was used as the dopant material. The light-emitting element gave an EL spectrum similar to the fluorescence spectrum of the dopant material and emitted a high-brightness blue light superior in color purity.

[0034]

**Example 5**

A light-emitting element was prepared in a similar manner to Example 1, except that spiro-9,9'-bi(9H-9-silafluorene) was used as the host material and di(2,4,6-trimethylphenyl)isobenzofuran (fluorescent peak wavelength: 439 nm) was used as the dopant material. The light-emitting element had an EL spectrum similar to the fluorescence spectrum of the dopant material and emitted high-brightness blue light superior in color purity.

[0035]

**Example 6**

A light-emitting element was prepared in a similar manner to Example 1, except that 1,3,5,7,8-pentamethyl-4,4'-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indocene (fluorescent peak wavelength: 524 nm) was used as the dopant material. The light-emitting element had an EL spectrum similar to the fluorescence spectrum of the dopant material and emitted high-brightness green light superior in color purity.

[0036]

**Example 7**

A glass substrate having an ITO transparent conductive film deposited to a thickness of 150 nm (manufactured by Asahi Glass Co., Ltd., 15Ω/□, electron beam-deposited product) was cut into pieces of 30×40 mm in size and a striped pattern having 32 stripes at a 300 μm pitch (blank width: 270 μm) was formed thereon by photolithographic method. One terminal of the ITO stripe in the long side direction is expanded to a pitch of 1.27 mm (opening width: 800 μm) for easier external electrical connection. The substrate obtained was ultrasonicated in acetone and "Semicoclean 56" respectively for 15 minutes and then washed with ultrapure water. The substrate was then ultrasonicated in isopropyl alcohol for 15 minutes, immersed in hot methanol for 15 minutes, and then dried. The substrate was treated with UV-ozone for one hour, immediately before preparation of element and then placed in a vacuum evaporator, which was then evacuated to a vacuum at  $5\times10^{-4}$  Pa or less. A hole-transporting

material 4,4'-bis(N-(m-tolyl)-N-phenylamino) biphenyl was deposited to a thickness of 150 nm by resistance-heating method. Then, a host material 2,2',7,7'-tetrakis(2,2'-diphenylvinyl)spiro-9,9'-bifluorene and a dopant material di(2-methylphenyl)isobenzofuran (fluorescent peak wavelength: 468 nm) were codeposited to a thickness of 50 nm at a dopant concentration of 3 wt %. A layer of an electron-transporting material 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline was then formed to a thickness of 50 nm. A mask having sixteen 250- $\mu\text{m}$  openings (blank width: 50  $\mu\text{m}$ , corresponding to 300  $\mu\text{m}$  pitch) was then formed on a Kovar plate having a thickness of 50  $\mu\text{m}$  by wet etching, and the mask was adhered to the ITO substrate from the rear face with a magnet in the direction perpendicular to the ITO stripe under vacuum. Subsequently, lithium was doped on the organic layer to a thickness of 0.5 nm, and then aluminum was deposited to a thickness of 200 nm, to give a 32×16 dot matrix element. The layer thickness is a value obtained by a quartz-oscillating thickness monitor. The element displayed characters favorably without crosstalk, when operated in the matrix mode.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-307879

(P2001-307879A)

(43)公開日 平成13年11月2日 (2001.11.2)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 05 B 33/14

C 09 K 11/06

識別記号

6 1 0

6 3 5

F I

H 05 B 33/14

C 09 K 11/06

テマコト<sup>\*</sup>(参考)

B 3 K 0 0 7

6 1 0

6 3 5

審査請求 未請求 請求項の数8 O.L (全7頁)

(21)出願番号

特願2000-115391(P2000-115391)

(22)出願日

平成12年4月17日 (2000.4.17)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 小濱 亨

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 横山 晓

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 富永 剛

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 発光素子

(57)【要約】

【課題】発光効率が高く、高輝度で色純度に優れた、発光素子を提供する。

【解決手段】陽極と陰極の間に発光物質が存在し、電気エネルギーによりピーク波長が400nm以上550nm以下に発光する素子であって、該素子は少なくとも蛍光ピーク波長が400nm以上550nm以下の蛍光化合物とスピロ誘導体を含むことを特徴とする発光素子である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】陽極と陰極の間に発光物質が存在し、電気エネルギーによりピーク波長が400nm以上550nm以下に発光する素子であって、該素子は少なくとも蛍光ピーク波長が400nm以上550nm以下の蛍光化合物とスピロ誘導体を含むことを特徴とする発光素子。

【請求項2】前記スピロ誘導体が9,9'-スピロビフルオレン誘導体であることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項3】前記スピロ誘導体がスピロシロール誘導体であることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項4】前記蛍光化合物がペリレン誘導体あるいはコロネン誘導体であることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項5】前記蛍光化合物がフラン誘導体であることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項6】前記蛍光化合物がクマリン誘導体であることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項7】前記蛍光化合物がドーパント材料であることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項8】マトリクスおよび/またはセグメント方式によって表示するディスプレイであることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気エネルギーを光に変換できる素子であって、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機、光信号発生器などの分野に利用可能な発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が両極に挟まれた有機蛍光体内で再結合する際に発光するという有機積層薄膜発光素子の研究が近年活発に行われている。この素子は、薄型、低駆動電圧下での高輝度発光、蛍光材料を選ぶことによる多色発光が特徴であり注目を集めている。

【0003】この研究は、コダック社のC. W. Tangらが有機積層薄膜素子が高輝度に発光することを示して以来 (App. Phys. Lett. 51 (12) 21, p. 913, 1987)、多くの研究機関が検討を行っている。コダック社の研究グループが提示した有機積層薄膜発光素子の代表的な構成は、ITOガラス基板上に正孔輸送性のジアミン化合物、発光層である8-ヒドロキシキノリンアルミニウム、そして陰極としてMg:Agを順次設けたものであり、10V程度の駆動電圧で1000cd/m<sup>2</sup>の緑色発光が可能であった。現在の有機積層薄膜発光素子は、上記の素子構成要素の他に電子輸送層を設けているものなど構成を変えているものもあるが、基本的にはコダック社の構成を踏襲している。

る。

【0004】発光層はホスト材料のみで構成されたり、ホスト材料にゲスト材料をドーピングして構成される。発光材料は三原色揃うことが求められているが、これまでは緑色発光材料の研究が最も進んでいる。現在は赤色発光材料と青色発光材料において、特性向上を目指して鋭意研究がなされている。特に青色発光材料において高輝度で色純度の良いものが望まれている。

【0005】ホスト材料としては、前述のトリス(8-キノリノラト)アルミニウムを始めとするキノリノール誘導体の金属錯体、ベンズオキサゾール誘導体、スチルベン誘導体、ベンズチアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、チオフェン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体金属錯体、ベンズアゾール誘導体金属錯体、スピロビフルオレン誘導体などがあげられる。

【0006】青色発光ホスト材料においては、比較的良い性能が得られている例として、キノリノール誘導体と異なる配位子を組み合わせた金属錯体(特開平5-214332号公報)や、ビスマチリルベンゼン誘導体(特開平4-117485号公報)、スピロビフルオレン誘導体(特開平7-278537号公報、特開平11-273863号公報)などがあげられるが、特に色純度が充分ではない。

【0007】一方、ゲスト材料としてのドーパント材料には、レーザー色素として有用であることが知られている、ペリレン、コロネン、ビレン、アントラセンなどの縮合芳香環誘導体、ジ(2-メチルフェニル)イソペンゾフラン、ベンゾフランなどのフラン誘導体、7-ジメチルアミノ-4-メチルクマリンを始めとするクマリン誘導体、スチルベン誘導体、オリゴフェニレン誘導体、キノロン誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体などが知られている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来技術に用いられる発光材料(ホスト材料、ドーパント材料)には、発光効率が低く消費電力が高いものや、耐久性が低く素子寿命の短いもののが多かった。また、フルカラーディスプレイとして赤色、緑色、青色の三原色発光が求められているが、赤色、青色発光においては、発光波長を満足させるものは少なく、発光ピークの幅も広く色純度が良いものは少ない。中でも青色発光において、耐久性に優れ十分な輝度と色純度特性を示すものが必要とされている。中でも上記スピロビフルオレン誘導体は、リジッドな骨格を有しておりガラス転移温度が高く耐熱性を有すると同時に、エキサイブレックスやエキサイマーを形成しにくい特性を有していたが、輝度や色純度が不十分であるという問題があった。

【0009】本発明は、かかる従来技術の問題を解決

し、発光効率が高く、高輝度で色純度に優れた発光素子を提供することを目的とするものである。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、陽極と陰極の間に発光物質が存在し、電気エネルギーによりピーク波長が400 nm以上550 nm以下に発光する素子であって、該素子は少なくとも蛍光ピーク波長が400 nm以上550 nm以下の蛍光化合物とスピロ誘導体を含むことを特徴とする発光素子である。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】本発明において正極は、光を取り出すために透明であれば酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム(ITO)などの導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリビロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマなど特に限定されるものでないが、ITOガラスやネガガラスを用いることが特に望ましい。透明電極の抵抗は素子の発光に十分な電流が供給できればよいので限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが望ましい。例えば300Ω/□以下のITO基板であれば素子電極として機能するが、現在では10Ω/□程度の基板の供給も可能になっていることから、低抵抗品を使用することが特に望ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常100～300 nmの間で用いられることが多い。また、ガラス基板はソーダライムガラス、無アルカリガラスなどが用いられ、また厚みも機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、0.5 mm以上あれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましいが、SiO<sub>2</sub>などのバリアコートを施したソーダライムガラスも市販されているのでこれを使用できる。ITO膜形成方法は、電子線ビーム法、スパッタリング法、化学反応法など特に制限を受けるものではない。

【0012】本発明において陰極は、電子を本有機物層に効率良く注入できる物質であれ特に限定されないが、一般に白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜鉛、アルミニウム、インジウム、クロム、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどがあげられるが、電子注入効率をあげて素子特性を向上させるためにはリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムまたはこれら低仕事関数金属を含む合金が有効である。しかし、これらの低仕事関数金属は、一般に大気中で不安定であることが多く、例えば、有機層に微量のリチウムやマグネシウム(真空蒸着の膜厚計表示で1 nm以下)をドーピングして安定性の高い電極を使用する方法が好ましい例として挙げることができるが、フッ化リチウムのような無機塩の使用も可能であることから特にこれらに限定されるものではない。更に電極保護のため

に白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、インジウムなどの金属、またはこれら金属を用いた合金、そしてシリカ、チタニア、塩化ケイ素などの無機物、ポリビニルアルコール、塩化ビニル、炭化水素系高分子などを積層することが好ましい例として挙げられる。これらの電極の作製法も抵抗加熱、電子線ビーム、スパッタリング、イオンプレーティング、コーティングなど導通を取ることができれば特に制限されない。

【0013】本発明において発光物質とは、1) 正孔輸送層/発光層、2) 正孔輸送層/発光層/電子輸送層、3) 発光層/電子輸送層、4) 正孔輸送層/発光層/正孔阻止層、5) 正孔輸送層/発光層/正孔阻止層/電子輸送層、6) 発光層/正孔阻止層/電子輸送層そして、7) 以上の組合せ物質を一層に混合した形態のいずれであってもよい。即ち、素子構成としては、上記1)～6)の多層積層構造の他に7)のように発光材料単独または発光材料と正孔輸送材料や電子輸送材料を含む層を一層設けるだけでもよい。さらに、本発明における発光物質は自ら発光するもの、その発光を助けるもののいずれにも該当し、発光に関与している化合物、層などを指すものである。

【0014】本発明において正孔輸送層は正孔輸送性物質単独または二種類以上の物質を積層、混合するか正孔輸送性物質と高分子結合剤の混合物により形成される。正孔輸送性物質としては電界を与えられた電極間において正極からの正孔を効率良く輸送することが必要で、正孔注入効率が高く、注入された正孔を効率良く輸送することが望ましい。そのためにはイオン化ポテンシャルが小さく、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが要求される。このような条件を満たす物質として、特に限定されるものではないが、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミン、N,N'-ジナフチル-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミンなどのトリフェニルアミン類、ビス(N-アリルカルバゾール)またはビス(N-アルキルカルバゾール)類、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体やフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマー系では前記单量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどが好ましいが、素子作製に必要な薄膜を形成し、正極から正孔が注入できて、さらに正孔を輸送できる化合物であれば特に限定されるものではない。

【0015】本発明における発光材料は、電気エネルギーによりピーク波長が400 nm以上550 nm以下で発光する。550 nmより大きいと、色純度の良好な緑色発光を得ることが出来ず、400 nmより小さいと、

視感度が悪くなるので、効率良い高輝度青色発光を得ることができない。また、発光材料は蛍光ピーク波長が400 nm以上550 nm以下の蛍光化合物とスピロ誘導体を含むことを最も特徴とするものである。そして、スピロ誘導体をホスト材料とし、蛍光化合物をドーパント材料として組み合わせて用いるドーピング法を好ましい方法として挙げることができる。ドーパント材料はホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていても、いずれであってもよい。ドーパント材料は積層されても、分散されても、いずれであってもよい。

【0016】発光材料のホスト材料は、スピロ誘導体であれば特に限定されるものではないが、9, 9'-スピロビフルオレン誘導体やスピロシロール誘導体を好適に用いることができる。またホスト材料はスピロ誘導体一種のみに限る必要はなく、複数のスピロ誘導体を混合して用いたり、既知のホスト材料の一種類以上をスピロ誘導体と混合して用いてもよい。既知のホスト材料としては特に限定されるものではないが、以前から発光体として知られていたアントラセン、フェナ NSレン、ピレン、ペリレン、クリセンなどの縮合環誘導体、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムを始めとするキノリノール誘導体の金属錯体、ベンズオキサゾール誘導体、スチルベン誘導体、ベンズチアゾール誘導体、チアシアゾール誘導体、チオフェン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ビスチリルアントラセン誘導体やジスチリルベンゼン誘導体などのビスチリル誘導体、キノリノール誘導体と異なる配位子を組み合わせた金属錯体、オキサジアゾール誘導体金属錯体、ベンズアゾール誘導体金属錯体、クマリン誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、チアシアゾロピリジン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリバラフェニレン誘導体、そして、ポリチオフェン誘導体などが使用できる。

【0017】ホスト材料にドーピングされるドーパント材料は、蛍光ピーク波長が400 nm以上550 nm以下であれば特に限定されるものではないが、具体的には従来から知られている、フェナ NSレン、アントラセン、ピレン、テトラセン、ペンタセン、ペリレン、ナフトビレン、ジベンゾビレン、ルブレンなどの縮合環誘導体、フラン誘導体、ベンゾフラン誘導体、フェニルイソベンゾフラン、ジメチルイソベンゾフラン、ジ(2-メチルフェニル)イソベンゾフラン、ジ(2-トリフルオロメチルフェニル)イソベンゾフラン、フェニルイソベンゾフランなどのイソベンゾフラン誘導体、ジベンゾフラン誘導体などのフラン誘導体、7-ジアルキルアミノクマリン誘導体、7-ビペリジノクマリン誘導体、7-ヒドロキシクマリン誘導体、7-メトキシクマリン誘導体、7-アセトキシクマリン誘導体、3-ベンズチアゾリルクマリン誘導体、3-ベンズイミダゾリルクマリ

ン誘導体、3-ベンズオキサゾリルクマリン誘導体などのクマリン誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンズチアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンズトリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、チアシアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、スチルベン誘導体、チオフェン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビスチリルアントラセン誘導体やジスチリルベンゼン誘導体などのビスチリル誘導体、ジアザインダセン誘導体、ジシアノメチレンピラン誘導体、ジシアノメチレンチオピラン誘導体、ポリメチン誘導体、シアニン誘導体、オキソベンズアヌラセン誘導体、キサンテン誘導体、ローダミン誘導体、フルオレセイン誘導体、ピリリウム誘導体、カルボスチリル誘導体、アクリジン誘導体、ビス(スチリル)ベンゼン誘導体、オキサジン誘導体、フェニレンオキサイド誘導体、キナクリドン誘導体、キナゾリン誘導体、ピロロピリジン誘導体、フロビリジン誘導体、1, 2, 5-チアシアゾロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、ピロロピロール誘導体、スクアリリウム誘導体、ビオラントロン誘導体、フェナジン誘導体、アクリドン誘導体、ジアザフラビン誘導体などがそのまま使用できる。

【0018】本発明の発光素子における色純度はドーパント材料に依る部分が大きく、ドーパント材料の蛍光スペクトルの半値幅が100 nm以下であることが好ましい。発光スペクトルはできるだけ単一ピークであることが好ましいが、場合によっては他のピークとの重なりによって複数の極大点を有したり、ピークの裾に肩が現れることがある。ここでピーク波長とは発光中心波長に値する主ピークの波長であり、半値幅とはこれらピーク全体において発光中心波長の高さの半分のところのピーク幅であると定義している。

【0019】また、本発明におけるドーパント材料はストークスシフトが100 nm以下であることが好ましく、50 nm以下であることがさらに好ましい。ストークスシフトは蛍光スペクトルのピーク波長と励起スペクトルのピーク波長の差であり、励起されたドーパント材料の振動や回転による準位の降下を示し、ストークスシフトが大きいと失われるエネルギーは大きい。それゆえストークスシフトが小さいドーパント材料は蛍光の量子収率が高く、有機積層薄膜発光素子に用いた場合に高い発光効率を得ることができる可能性を有する。

【0020】上記のことから、特に炭化水素芳香族系縮合環誘導体や複素環系縮合環誘導体縮合環誘導体が好適に用いられ、中でもペリレン誘導体、コロネン誘導体、フラン誘導体、クマリン誘導体がより好適に用いられる。

【0021】本発明において電子輸送性材料は、電界を与えた電極間において負極からの電子を効率良く輸

送することが必要で、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送することが望ましい。そのためには電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが要求される。このような条件を満たす物質として、8-ヒドロキシキノリンアルミニウムに代表されるキノリノール誘導体金属錯体、トロボロン金属錯体、フラボノール金属錯体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、ナフタレン、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ビスチリル誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体などがあるが特に限定されるものではない。これらの電子輸送材料は単独でも用いられるが、異なる電子輸送材料と積層または混合して使用しても構わない。

【0022】以上の正孔輸送層、発光層、電子輸送層に用いられる材料は単独で各層を形成することができるが、高分子接着剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルフォン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリサルファン、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂などの硬化性樹脂などに分散させて用いることも可能である。

【0023】本発明において発光物質の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法、コーティング法など特に限定されるものではないが、通常は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着が特性面で好ましい。層の厚みは、発光物質の抵抗値にもよるので限定することはできないが、1~1000 nmの間から選ばれる。

【0024】本発明において電気エネルギーとは主に直流電流を指すが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値および電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力、寿命を考慮するとできるだけ低いエネルギーで最大の輝度が得られるようにするべきである。

【0025】本発明においてマトリクスとは、表示のための画素が格子状に配置されたものをいい、画素の集合で文字や画像を表示する。画素の形状、サイズは用途によって決まる。例えばパソコン、モニター、テレビの画像および文字表示には、通常一辺が300 μm以下の四角形の画素が用いられるし、表示パネルのような大型ディスプレイの場合は、一辺がmmオーダーの画素を用いることになる。モノクロ表示の場合は、同じ色の画素を配列すればよいが、カラー表示の場合には、赤、緑、青の画素を並べて表示させる。この場合、典型的にはデル

タタイプとストライプタイプがある。そして、このマトリクスの駆動方法としては、線順次駆動方法やアクティブラーマトリクスのどちらでもよい。線順次駆動の方が構造が簡単であるという利点があるが、動作特性を考慮した場合、アクティブラーマトリクスの方が優れる場合があるので、これも用途によって使い分けることが必要である。

【0026】本発明においてセグメントタイプとは、予め決められた情報を表示するようにパターンを形成し、決められた領域を発光させることになる。例えば、デジタル時計や温度計における時刻や温度表示、オーディオ機器や電磁調理器などの動作状態表示、自動車のパネル表示などがあげられる。そして、前記マトリクス表示とセグメント表示は同じパネルの中に共存していてもよい。

【0027】本発明においてバックライトとは、主に自発光しない表示装置の視認性を向上させる目的に使用され、液晶表示装置、時計、オーディオ機器、自動車パネル、表示板、標識などに使用される。特に液晶表示装置、中でも薄型化が課題となっているパソコン用途のバックライトとしては、従来方式のものが蛍光灯や導光板からなっているため薄型化が困難であることを考えると本発明におけるバックライトは、薄型、軽量が特徴になる。

【0028】

【実施例】以下、実施例および比較例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0029】実施例1

ITO透明導電膜を150 nm堆積させたガラス基板(旭硝子(株)製、15Ω/□、電子ビーム蒸着品)を30×40 mmに切断、エッチングを行った。得られた基板をアセトン、セミコクリン56(フルウチ化学(株)製)で各々15分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。続いてイソプロピルアルコールで15分間超音波洗浄してから熱メタノールに15分間浸漬させて乾燥させた。この基板を素子を作製する直前に1時間UV-オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が $5 \times 10^{-5}$  Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず正孔輸送材料として4,4'-ビス(N-(m-トリル)-N-フェニルアミノ)ビフェニルを100 nm蒸着した。次にホスト材料として2,2',7,7'-テトラキス(2,2'-ジフェニルビニル)スピロ-9,9'-ビフルオレンを、ドーパント材料としてジ(2-メチルフェニル)イソベンゾフラン(蛍光ピーク波長は468 nm)を用いて、ドーパントが3 wt %になるように50 nmの厚さに共蒸着した。次に電子輸送材料として、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリンを50 nmの厚さに積層した。次にリチウムを0.5 nm有機層

にドーピングした後、アルミニウムを200 nm蒸着して陰極とし、5×5 mm角の素子を作製した。ここで言う膜厚は水晶発振式膜厚モニター表示値である。この発光素子からは、ドーパント材料の蛍光スペクトルと同様のELスペクトルが観察され、色純度の良好な高輝度青色発光が得られた。また上記発光素子を真空セル内で1 mAパルス駆動(Duty比1/60、パルス時の電流値60 mA)させたところ、色純度の良好な高輝度青色発光が確認された。

#### 【0030】比較例1

ドーパント材料を用いなかった他は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは色純度の不良な青白色発光しか得られなかつた。

#### 【0031】実施例2

ドーパント材料としてペリレン(蛍光ピーク波長は451, 470 nm)を用いた他は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からはドーパント材料の蛍光スペクトルと同様のELスペクトルが観察され、色純度の良好な高輝度青色発光が得られた。

#### 【0032】実施例3

ホスト材料として2, 2', 4, 4', 7, 7' -ヘキサキス(4-ビフェニル)スピロー-9, 9' -ビフルオレンを、ドーパント材料としてコロネン(蛍光ピーク波長は434, 447, 454, 475 nm)を用いた他は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からはドーパント材料の蛍光スペクトルと同様のELスペクトルが観察され、色純度の良好な高輝度青色発光が得られた。

#### 【0033】実施例4

ホスト材料として2, 2', 4, 4', -テトラフェニルスピロー-9, 9' -ビフルオレンを、ドーパント材料としてクマリン311(4-メチル-7-ジメチルアミノクマリン、螢光ピーク波長は453 nm)を用いた他は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からはドーパント材料の蛍光スペクトルと同様のELスペクトルが観察され、色純度の良好な高輝度青色発光が得られた。

#### 【0034】実施例5

ホスト材料としてスピロー-9, 9' -ビ(9H-9-シラフルオレン)を、ドーパント材料としてジ(2, 4, 6-トリメチルフェニル)イソベンゾフラン(螢光ピーク波長は439 nm)を用いた他は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からはドーパント材料の蛍光スペクトルと同様のELスペクトルが観察され、色純度の良好な高輝度青色発光が得られた。

#### 【0035】実施例6

ドーパント材料として1, 3, 5, 7, 8-ペンタメチ

ル-4, 4' -ジフロロー-4-ボラー-3a, 4a-ジアザ-8-インダセン(蛍光ピーク波長は524 nm)を用いた他は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からはドーパント材料の蛍光スペクトルと同様のELスペクトルが観察され、色純度の良好な高輝度緑色発光が得られた。

#### 【0036】実施例7

ITO透明導電膜を150 nm堆積させたガラス基板(旭硝子(株)製、15 Ω/□、電子ビーム蒸着品)を30×40 mmに切断、フォトリソグラフィ法によって300 μmピッチ(残り幅270 μm)×32本のストライプ状にパターン加工した。ITOストライプの長辺方向片側は外部との電気的接続を容易にするために1.27 mmピッチ(開口部幅800 μm)まで広げてある。得られた基板をアセトン、"セミコクリン56"で各々15分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。続いてイソプロピルアルコールで15分間超音波洗浄してから熱メタノールに15分間浸漬させて乾燥させた。この基板を素子を作製する直前に1時間UV-オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が5×10<sup>-4</sup> Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず正孔輸送材料として4, 4' -ビス(N-(m-トリル)-N-フェニルアミノ)ビフェニルを150 nm蒸着した。次にホスト材料として2, 2', 7, 7' -テトラキス(2, 2'-ジフェニルビニル)スピロー-9, 9' -ビフルオレンを、ドーパント材料としてジ(2-メチルフェニル)イソベンゾフラン(螢光ピーク波長は468 nm)を用いて、ドーパントが3 wt%になるように50 nmの厚さに共蒸着した。次に電子輸送材料として、2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリンを50 nmの厚さに積層した。次に厚さ50 μmのコバール板にウエットエッチングによって16本の250 μm口部(残り幅50 μm、300 μmピッチに相当)を設けたマスクを、真空中でITOストライプに直交するようにマスク交換し、マスクとITO基板が密着するように裏面から磁石で固定した。そしてリチウムを0.5 nm有機層にドーピングした後、アルミニウムを200 nm蒸着して32×16ドットマトリクス素子を作製した。ここで言う膜厚は水晶発振式膜厚モニター表示値である。本素子をマトリクス駆動させたところ、クロストークなく文字表示できた。

#### 【0037】

【発明の効果】本発明は、発光効率が高く、色純度に優れた、発光素子を提供できるものである。特に青色発光にとって有効なものである。

!(7) 001-307879 (P2001-%■書

フロントページの続き

Fダーム(参考) BK007 AB02 AB03 AB04 BA06 CA01  
CB01 CB03 CB04 DA01 DB03  
EB00

